

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004680

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-103244
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

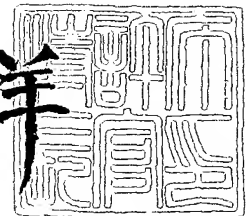
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 0 3 2 4 4]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 OH0001143
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 F21K 2/08
C23C 4/04
C23C 4/10

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 大久保 康

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 北 弘志

【特許出願人】
【識別番号】 000001270
【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社
【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012265
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも透明プラスチックフィルム、ガスバリア層及び透明導電層を有する透明導電性フィルムにおいて、

該透明導電層を有する面から他方の面にかけて、屈折率が、連続的または段階的に減少するように調整されていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項 2】

前記透明プラスチックフィルム的一方の面にガスバリア層、透明導電層がこの順で配置され、該ガスバリア層の屈折率が、該透明導電層と接する面から該透明プラスチックフィルムに接する面にかけて連続的または段階的に、減少するように調整されていることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 3】

前記透明プラスチックフィルム的一方の面に透明導電層が、他方の面にガスバリア層が形成され、該ガスバリア層の屈折率が、前記透明プラスチックフィルムの屈折率よりも小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 4】

前記ガスバリア層が少なくとも 2 種の金属元素を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 5】

透明プラスチックフィルム的一方の面に、ガスバリア層 A、透明導電層がこの順で形成され、該透明プラスチックフィルムの他方の面にガスバリア層 B が形成され、該透明導電層の屈折率 n_1 、該ガスバリア層 A の屈折率 n_2 、前記透明プラスチックフィルムの屈折率 n_3 、該ガスバリア層 B の屈折率 n_4 とした時に、下記不等式 (1) を満たすことを特徴とする透明導電性フィルム。

不等式 (1)

$$n_1 \geq n_2 \geq n_3 \geq n_4 \quad (\text{但し、} n_1 > n_4 \text{ である})$$

【請求項 6】

前記ガスバリア層 A または B が、少なくとも 2 種類の金属元素を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 7】

前記透明プラスチックフィルムの T_g (ガラス転移温度) が、 180°C 以上であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 8】

前記透明プラスチックフィルムが、主としてセルロースエステルから構成されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムを作製するに当たり、前記ガスバリア層、前記ガスバリア層 A 及び前記ガスバリア層からなる群から選択される少なくとも 1 層を、プラズマ CVD 法を用いて層形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記プラズマ CVD 法が、大気圧または大気圧近傍の圧力下において実施されることを特徴とする請求項 9 に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記プラズマ CVD 法が、 $10\text{ kHz} \sim 2500\text{ MHz}$ の高周波電圧を印加し、且つ、 $1\text{ W/cm}^2 \sim 50\text{ W/cm}^2$ の電力を供給して製膜する工程を有することを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記高周波電圧が、 $1\text{ kHz} \sim 1\text{ MHz}$ の範囲の周波数の交流電圧と、 $1\text{ MHz} \sim 2500\text{ MHz}$ の周波数の交流電圧を重畳させることを特徴とする請求項 11 に記載の透明導電

性フィルムの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム上に有機エレクトロルミネッセンス素子構成層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】透明導電性フィルム、透明導電性フィルムの製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明導電性フィルム、透明導電性フィルムの製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来液晶表示素子、有機EL表示素子、プラズマディスプレイ、電子ペーパー等の電子ディスプレイ素子用基板、あるいはCCD、CMOSセンサー等の電子光学素子用基板、あるいは太陽電池用基板としては、熱安定性、透明性の高さ、水蒸気透過性の低さから、透明導電膜が付与されたガラスが用いられてきた。しかし、最近携帯電話あるいは携帯用の情報端末の普及に伴い、それらの基板用として割れやすく比較的重いガラスに対し屈曲性に富み割れにくく軽量のプラスチック製の基板が求められるようになった。

【0003】

しかるに、通常生産されているプラスチック基板は、水分や酸素の透過性が比較的高く、又、その内部に水分を含んでおり、例えばこれを有機エレクトロルミネッセンス素子を用いる表示装置に用いた場合、その水分が徐々に、素子内部に拡散し、拡散した水分の影響により表示装置等の耐久性が低下すると問題点があった。

【0004】

また、プラスチック基板はガス透過性を有しているため、特に有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELともいう）表示装置のように、水分や酸素の存在で破壊され、性能が低下してしまう用途には適用が難しく、水分や酸素に晒されないように、如何に有機EL素子の部分を封止するかが問題になっていた。

【0005】

こうした水蒸気や酸素の透過を抑制するために、各種ガスがプラスチック基板を透過することを抑制する層（ガスバリア膜）を設けることが知られており、そのような層としては、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜、炭化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸窒化アルミニウム膜、酸化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、酸化すず膜、窒化硼素膜、窒化炭素膜、ダイヤモンドライクカーボン膜などが知られている。また、これらのガスバリア性の高い無機薄膜と柔軟な有機薄膜を積層するガスバリア膜なども知られている（例えば、特許文献1参照。）

しかし、透明導電膜やガスバリア膜といった無機膜は、厚いほどガスバリア性が高い反面、厚いほどクラック性が低くなるという兼ね合いから、通常数十～数百nmの膜厚で支持体上に製膜されることが多い。この膜厚は光の波長と近い膜厚であるため、ガスバリア層、またその界面が光と干渉することが知られている。特に自発光型素子である有機EL素子では、透明導電膜であるITO（Indium Tin Oxide）と、ガラスやプラスチックなどの支持体、また最も良く用いられるガスバリア層である酸化珪素との屈折率の差が大きいいため、界面での反射が発生し、ディスプレイ前面に光を取り出す効率が低くなってしまふという課題があった。

【0006】

このようなnmオーダーで設けられた無機膜による光の干渉を抑えるようなプラスチックフィルムとしては、積層するガスバリア層が反射防止膜を兼ねるように光学的な設計を施したガスバリア層などがある（例えば、特許文献2及び3参照。）。

【0007】

しかし、前記公報は、外光がディスプレイに映り込むことを防止する光学設計がされており、ディスプレイ内部から発光する光を効率良く取り出すことができないという問題点があった。

【0008】

また、プラズマCVD法によって複数の金属元素からなる酸化物薄膜によるガスバリア膜の製膜方法（例えば、特許文献4参照。）、大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法において、供給するガスの混合比を連続的に変化させることで、 SiO_2 と TiO_2 が膜厚方向に混合比が変化する反射防止膜が開示されている（例えば、特許文献5参照。）が、得られたガスバリア膜の透過率が実用上の観点から十分に高いとはいえず、また、製造方法として、すべて真空中あるいは減圧下でガスバリア膜または反射防止膜を製膜する工程をとっており、生産性が低いという問題点があった。

【特許文献1】国際公開特許00-36665号パンフレット

【特許文献2】特開平5-299519号公報

【特許文献3】特開2002-40205号公報

【特許文献4】特開平11-198281号公報

【特許文献5】特開2000-192246号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、水蒸気や酸素などのガスバリア性（ガス透過性が低いともいう）の良好な透明導電性フィルムを得ることであり、第2の目的は、高価で複雑な真空プロセスを用いず、生産性の高い方法によって透明で高いガスバリア性を有する透明導電性フィルムを提供することであり、また、第3の目的は、輝度の高い（発光輝度が高いともいう）有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は、下記の構成1～13により達成された。

【0011】

（請求項1）

少なくとも透明プラスチックフィルム、ガスバリア層及び透明導電層を有する透明導電性フィルムにおいて、

該透明導電層を有する面から他方の面にかけて、屈折率が、連続的または段階的に減少するように調整されていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【0012】

（請求項2）

前記透明プラスチックフィルム的一方の面にガスバリア層、透明導電層がこの順で配置され、該ガスバリア層の屈折率が、該透明導電層と接する面から該透明プラスチックフィルムに接する面にかけて連続的または段階的に、減少するように調整されていることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。

【0013】

（請求項3）

前記透明プラスチックフィルム的一方の面に透明導電層が、他方の面にガスバリア層が形成され、該ガスバリア層の屈折率が、前記透明プラスチックフィルムの屈折率よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。

【0014】

（請求項4）

前記ガスバリア層が少なくとも2種の金属元素を含むことを特徴とする請求項1～3にいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。

【0015】

（請求項5）

透明プラスチックフィルム的一方の面に、ガスバリア層A、透明導電層がこの順で形成され、該透明プラスチックフィルムの他方の面にガスバリア層Bが形成され、該透明導電層の屈折率 n_1 、該ガスバリア層Aの屈折率 n_2 、前記透明プラスチックフィルムの屈折率 n_3 、該ガスバリア層Bの屈折率 n_4 とした時に、下記不等式（1）を満たすことを特徴

とする透明導電性フィルム。

【0016】

不等式(1)

$$n \cdot 1 \geq n \cdot 2 \geq n \cdot 3 \geq n \cdot 4 \quad (\text{但し、} n \cdot 1 > n \cdot 4 \text{ である})$$

(請求項6)

前記ガスバリア層AまたはBが、少なくとも2種類の金属元素を含むことを特徴とする請求項5に記載の透明導電性フィルム。

【0017】

(請求項7)

前記透明プラスチックフィルムの T_g (ガラス転移温度) が、 180°C 以上であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。

【0018】

(請求項8)

前記透明プラスチックフィルムが、主としてセルロースエステルから構成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。

【0019】

(請求項9)

請求項1～8のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを作製するに当たり、前記ガスバリア層、前記ガスバリア層A及び前記ガスバリア層からなる群から選択される少なくとも1層を、プラズマCVD法を用いて層形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法。

【0020】

(請求項10)

前記プラズマCVD法が、大気圧または大気圧近傍の圧力下において実施されることを特徴とする請求項9に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【0021】

(請求項11)

前記プラズマCVD法が、 $10\text{kHz} \sim 2500\text{MHz}$ の高周波電圧を印加し、且つ、 $1\text{W}/\text{cm}^2 \sim 50\text{W}/\text{cm}^2$ の電力を供給して製膜する工程を有することを特徴とする請求項9または10に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【0022】

(請求項12)

前記高周波電圧が、 $1\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲の周波数の交流電圧と、 $1\text{MHz} \sim 2500\text{MHz}$ の周波数の交流電圧を重畳させることを特徴とする請求項11に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【0023】

(請求項13)

請求項1～8のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム上に有機エレクトロルミネッセンス素子構成層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、ガスバリア性(水蒸気バリア性、酸素ガスバリア性等)と透明性共に優れた透明導電性フィルム、該フィルムを生産効率よく作製する方法及び、前記フィルムを用いて輝度(発光輝度ともいう)の高い有機EL素子を提供することが出来た。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の透明導電性フィルムにおいては、請求項1～8のいずれか1項に規定される構成とすることにより、水蒸気バリア性に優れた透明導電性フィルムを得ることが出来る。

【0026】

また、該フィルムは、請求項9～12のいずれか1項に記載の製造方法により製造する

ことが出来る。更に、前記透明導電性フィルムを用いて、請求項 13 に規定される構成を有する、輝度（発光輝度ともいう）の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ともいう）を提供することが出来る。

【0027】

以下、本発明に係る各構成要素について、順次説明する。

【0028】

《透明導電性フィルム》

本発明の透明導電性フィルムについて説明する。

【0029】

本発明の透明導電性フィルムは、少なくとも透明プラスチックフィルム、ガスバリア層及び透明導電層を構成層として有し、該透明導電層を有する面から他方の面にかけて、屈折率が、連続的または段階的に減少するように調整されていることを特徴とする透明導電性フィルムである。

【0030】

ここで、『透明導電層を有する面から他方の面にかけて、屈折率が、連続的または段階的に減少するように調整されている』ことを、本発明の透明導電性フィルムを挙げて説明する。

【0031】

本発明の透明導電性フィルムとして、透明プラスチックフィルム上に、ガスバリア層、該ガスバリア層上に透明導電層が順次配置されている透明導電性フィルムを考える。

【0032】

上記の透明導電性フィルムにおいて、一方の面とは透明プラスチックフィルムのガスバリア層が設けられていない面でもよいし、透明導電層の最表面でもよい。

【0033】

即ち、透明導電層を有する面から他方の面にかけて、透明導電性フィルムの深さ方向での屈折率変化を分析（測定でもよい）する場合、透明導電層→ガスバリア層→透明プラスチックフィルムの順で、透明導電性フィルムの深さ方向での屈折率変化を分析を行う。

【0034】

本発明の透明導電性フィルムは、上記のような深さ方向で屈折率の測定を行なうと、測定ポイントでの屈折率が、透明導電層を有する面から他方の面にかけて、連続的または段階的に、減少していくように調整されている特性を示すことが判る。

【0035】

尚、前記ガスバリア層や前記透明導電層が複数層から構成されている場合には、前記ガスバリア層相互、前記透明導電層相互の屈折率は同一でもよく、異なってもよいが、透明導電性フィルムの構成層全体の屈折率変化を、透明導電層を有する面から他方の面にかけて、分析（測定）すると、屈折率が連続的または段階的に、減少するように調整されていることが判る。

【0036】

《透明導電性フィルムの透過率（透明性ともいう）》

本発明の透明導電性フィルムの『透明』とは、JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて、透明導電性フィルム試料の測定（試験光の波長は550nm）を行った時の透過率が70%以上のものを、本発明では透明であると定義するが、80%以上の透過率を有することが好ましい。

【0037】

《透明導電性フィルムの構成層の屈折率測定》

本発明の透明導電性フィルムの各構成層である、透明プラスチックフィルム、ガスバリア層、透明導電層の各々の屈折率の測定について説明する。

【0038】

各構成層の屈折率測定は、アッペの屈折率計、エリプソメータM-44（J. A. Woollam社製）等のような市販の装置を用いて測定出来る。

【0039】

また、構成層（例えば、ガスバリア層等）が多層構成の場合で、屈折率測定が難しい場合には、下記のようにXPS（X線光電子分光法）により、構成層を構成する元素の深さ方向の分析を行い、予め、種々の元素構成の層、前記層の屈折率とから作成した検量線を用いて、元素組成比から測定ポイントの屈折率を求める方法も、本発明に係る屈折率測定に含まれる。

【0040】

《XPSによる構成層の組成分析》

本発明の導電性フィルムの構成層（透明プラスチックフィルム、ガスバリア層、透明導電層等）を構成する元素分析は、XPS（X線光電子分光）表面分析装置を用いてその値を測定することが出来る。XPS表面分析装置は、本発明ではVGサイエンティフィック社製ESCALAB-200Rを用いた。また、構成層として複数層が配置され、屈折率測定の難しいガスバリア層についてはXPSによる構成層の組成分析が好ましく用いられ、その場合の元素分析のターゲットとしては、炭素、酸素、ケイ素、チタンを選択し、各元素の含有量から測定ポイントの屈折率を換算した。

【0041】

元素組成比から屈折率を換算においては、別途、元素組成比の異なる膜形成を行い、得られた膜の屈折率を予め測定し、検量線として用いた。

【0042】

X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5eV～1.7eVとなるように設定した。

【0043】

測定をおこなう前に、汚染による影響を除くために、薄膜の膜厚の10%～20%の厚さに相当する表面層をエッチング除去する必要がある。表面層の除去には、希ガスイオンが利用できるイオン銃を用いることが好ましく、イオン種としては、He、Ne、Ar、Xe、Krなどが利用できる。本測定では、Arイオンエッチングを用いて表面層を除去した。

【0044】

先ず、結合エネルギー0eV～1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。

【0045】

次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0.2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンをおこない、各元素のスペクトルを測定した。

【0046】

得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver. 2.3以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理をおこない、各分析ターゲットの元素（炭素、酸素、ケイ素、チタン等）の含有率の値を原子数濃度（atomic concentration: at%）として求めた。

【0047】

定量処理をおこなう前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションをおこない、5ポイントのスミージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（cps*eV）を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。また、Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709（1972）を参考にすることができる。

【0048】

(透明導電性フィルムを構成する層の屈折率)

本発明の透明導電性フィルムは、後述するように比較的屈折率の低い透明プラスチックフィルム上に、少なくとも 1 層のガスバリア層を配置した後、該ガスバリア層上に、比較的屈折率の大きな透明導電層を設けるという構成を有する。また、ガスバリア層については後述するが、単層でも複数層でもよく、また、透明導電層と透明プラスチックフィルムとの間に設置されるが、

透明プラスチックの構成材料や各フィルム類の屈折率としては、例えば、PMMA が 1.49 であり、PES (ポリエーテルスルホン) が 1.65、PET (ポリエチレンテレフタレート) が 1.60、ポリカーボネイトが 1.59、シクロオレフィンポリマーが 1.51、TAC (トリアセチルセルロース) が 1.48、テフロン (R) が 1.30 である。

【0049】

また、透明導電層形成材料の屈折率としては、例えば、酸化チタンでは屈折率は 2.35、酸化ジルコニウム (2.07)、ITO (2.05)、窒化珪素 (2.0) 等が挙げられる。

【0050】

上記の透明プラスチックの構成材料、透明導電層形成材料共に、各々が固有の屈折率を持っている。

【0051】

これらの材料を組み合わせることによって透明導電性フィルムが形成されているが、このように屈折率が異なるものの組み合わせの中でも、特に屈折率差が大きいものを積層した場合は、その二層の界面間で光の反射が起きやすく、透明導電性フィルムの透過率が低下してしまうことを我々は見出した。より、具体的に説明すると、後述する、本発明の有機 EL 素子に透明導電性フィルムを用いた場合、透明導電性フィルムの透明導電層側から入射する光がより屈折率の高い媒体に入射する際に光透過率が低下してしまうことを見出したのである。

【0052】

そこで、本発明者等は、上記のような透明導電性層と透明プラスチックとの間に、屈折率としては、透明導電層 \geq ガスバリア層 \geq 透明プラスチックフィルム (但し、透明導電層の屈折率 $>$ 透明プラスチックフィルムの屈折率となるように調整する。) という関係式が成り立つよう、ガスバリア層を配置することにより、高い透過率を示し、且つ、水蒸気、酸素等のガス透過性の低い透明導電性フィルムを開発することに成功した。

【0053】

但し、請求項 3 に記載のように、透明導電性フィルム的一方の面または他方の面にかけて、屈折率が連続的または段階的に、減少または増加するという要件を満たしているならば、透明プラスチックフィルム的一方の面に透明導電性層を設け、他方の面にガスバリア層を設けるという態様も本発明の透明導電性フィルムである。

【0054】

その場合、透明導電性フィルムの各構成層の屈折率の関係は下記のようになる。

【0055】

透明導電層 \geq 透明プラスチックフィルム \geq ガスバリア層 (但し、透明導電層の屈折率 $>$ 透明プラスチックフィルムの屈折率となるように調整する。) という関係式を満たす。

【0056】

本発明の透明導電性フィルムは、高い光透過率と高いガスバリア性能を併せ持つことから、種々の光学材料としての適用が可能であるが、特に、高い光透過率が求められ、且つ、水蒸気や酸素等のガスに対して劣化しやすい有機 EL 素子層の基板としての用途に好ましく用いられることが判った。

【0057】

本発明の有機 EL 素子の構成層等については、後述するが、本発明の透明導電性フィルムが特に有機 EL 素子に好ましく用いられる理由についてここで説明する。

【0058】

本発明の有機EL素子においては、光源が透明導電性フィルムに極めて近い位置にあり、無限遠にある光源とは異なり、大半の発光は透明導電性フィルムに垂直に入射せずある程度の角度を持って入射することになる。界面間の屈折率差が大きい場合、即ち、光の入射側媒体より出射側媒体の屈折率が大きいと、入射光に対して全反射する臨界角も大きくなり、結果、有機EL素子から発光した光の大半は、透明導電性フィルムの前面から出ずに導波して透明導電性フィルムの端部から出射することとなり、有機EL素子の発光輝度は低い状態のままであった。

【0059】

そこで、本発明者らが鋭意検討したところ、屈折率差の大きい透明導電層とプラスチックフィルムの間、空気とプラスチックフィルムの間、両者の中間の屈折率を持つガスバリア層を配置する、若しくは、前記透明導電層とことにより、光取りだし効率を大きく高められることがわかり、結果的に発光輝度の高い有機EL素子が得られた。

【0060】

ここでガスバリア層は、屈折率の異なる層を段階的に積層しても良く、ガスバリア層の組成を連続的に変化させることにより屈折率が連続的に変化する膜であっても良い。

【0061】

《ガスバリア層》

本発明に係るガスバリア層について説明する。

【0062】

本発明に係るガスバリア層形成に用いられる原材料について説明する。

【0063】

本発明に係るガスバリア層は、上記の原材料をスパッタリング法、塗布法、イオンアシスト法、後述するプラズマCVD法、後述する大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法等を適用して形成されることが好ましく、更に好ましくは、プラズマCVD法、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法であるが、特に好ましくは、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法を用いて形成される。尚、プラズマCVD法の層形成条件の詳細については、後述する。

【0064】

プラズマCVD法、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法により得られるガスバリア層は、原材料（原料ともいう）である有機金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力などの条件を選ぶことで、金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物、またこれらの混合物（金属酸窒化物、金属酸化ハロゲン化物、金属窒化炭化物など）も作り分けることができるため、非常に多様な材料の中から所望の屈折率のものを選ぶことができる。また、これらを所定の割合で混合することにより、精度良く屈折率を制御することができる。

【0065】

たとえば、珪素化合物を原料化合物として用い、分解ガスに酸素を用いれば、珪素酸化物が生成する。また、亜鉛化合物を原料化合物として用い、分解ガスに二硫化炭素を用いれば、硫化亜鉛が生成する。これはプラズマ空間内では非常に活性な荷電粒子・活性ラジカルが高密度で存在するため、プラズマ空間内では多段階の化学反応が非常に高速に促進され、プラズマ空間内に存在する元素は熱力学的に安定な化合物へと非常に短時間で変換されるためである。

【0066】

このような無機物の原料としては、典型または遷移金属元素を有していれば、常温常圧下で気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合にはそのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。又、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解されるため

、影響は殆ど無視することができる。

【0067】

しかし、好ましくは大気圧下0℃～250℃の温度域で蒸気圧を有する化合物であり、さらに好ましくは0℃～250℃の温度域に液体状態を呈する化合物である。これはプラズマ製膜室内が大気圧近傍の圧力であるために、大気圧下で気化できないとプラズマ製膜室内にガスを送り込むことが難しく、また原料化合物が液体の方が、プラズマ製膜室内に送りこむ量を精度良く管理できるためである。なおガスバリア層を製膜するプラスチックフィルムの耐熱性が270℃以下の場合は、プラスチックフィルム耐熱温度からさらに20℃以下の温度で蒸気圧を有する化合物であることが好ましい。

【0068】

このような有機金属化合物としては、

ケイ素化合物として、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルアミノ)ジメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)カルラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス(ジメチルアミノ)シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセチレン、1, 4-ビストリメチルシリル-1, 3-ブタジイン、ジ-tert-ブチルシラン、1, 3-ジシラブタン、ビス(トリメチルシリル)メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1-(トリメチルシリル)-1-プロピン、トリス(トリメチルシリル)メタン、トリス(トリメチルシリル)シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Mシリケート51等が挙げられる。

【0069】

チタン化合物としては、例えば、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンn-ブトキシド、チタンジイソプロポキシド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、チタンジイソプロポキシド(ビス-2, 4-エチルアセトアセテート)、チタンジ-n-ブトキシド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、チタンアセチルアセトネート、ブチルチタネートダイマー等が挙げられる。

。

【0070】

ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド、ジルコニウムt-ブトキシド、ジルコニウムトリ-n-ブトキシドアセチルアセトネート、ジルコニウムジ-n-ブトキシドビスアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムヘキサフルオロペンタンジオネート等が挙げられる。

【0071】

アルミニウム化合物としては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムn-ブトキシド、アルミニウムs-ブトキシド、アルミニウムt-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、トリ

エチルジアルミニウムトリ-*s*-ブトキシド等が挙げられる。

【0072】

硼素化合物としては、ジボラン、テトラボラン、フッ化硼素、塩化硼素、臭化硼素、ボラン-ジエチルエーテル錯体、ボラン-THF錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体、トリエチルボラン、トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリ（イソプロポキシ）ボラン、ボラゾール、トリメチルボラゾール、トリエチルボラゾール、トリイソプロピルボラゾール、等が挙げられる。

【0073】

錫化合物としては、テトラエチル錫、テトラメチル錫、二酢酸ジ-*n*-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、ジエチル錫、ジメチル錫、ジイソプロピル錫、ジブチル錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、錫ジブチラート、錫ジアセトアセトナート、エチル錫アセトアセトナート、エトキシ錫アセトアセトナート、ジメチル錫ジアセトアセトナート等、錫水素化合物等、ハロゲン化錫としては、二塩化錫、四塩化錫等が挙げられる。

【0074】

また、その他の有機金属化合物としては、例えば、アンチモンエトキシド、ヒ素トリエトキシド、バリウム2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、ベリリウムアセチルアセトナート、ビスマスヘキサフルオロペンタンジオネート、ジメチルカドミウム、カルシウム2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、クロムトリフルオロペンタンジオネート、コバルトアセチルアセトナート、銅ヘキサフルオロペンタンジオネート、マグネシウムヘキサフルオロペンタンジオネート-ジメチルエーテル錯体、ガリウムエトキシド、テトラエトキシゲルマン、テトラメトキシゲルマン、ハフニウム-*t*-ブドキシド、ハフニウムエトキシド、インジウムアセチルアセトナート、インジウム2, 6-ジメチルアミノヘプタンジオネート、フェロセン、ランタンイソプロポキシド、酢酸鉛、テトラエチル鉛、ネोजウムアセチルアセトナート、白金ヘキサフルオロペンタンジオネート、トリメチルシクロペンタジエニル白金、ロジウムジカルボニルアセチルアセトナート、ストロンチウム2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、タンタルメトキシド、タンタルトリフルオロエトキシド、テルルエトキシド、タングステンエトキシド、バナジウムトリイソプロポキシドオキシド、マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、ジエチル亜鉛、などが挙げられる。

【0075】

また、これらの金属を含む原料ガスを分解して無機化合物を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス、水蒸気、フッ素ガス、フッ化水素、トリフルオロアルコール、トリフルオロトルエン、硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素、塩素ガス、などが挙げられる。

【0076】

金属元素を含む原料ガスと、分解ガスを適宜選択することで、各種の金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫化物を得ることができる。

【0077】

上記の原材料を用いて得られるガスバリア層の屈折率は、例えば、酸化アルミニウム層の屈折率は、1.67、酸化珪素層の屈折率は、1.46、フッ化マグネシウム層の屈折率は1.38等である。

【0078】

本発明に係るガスバリア層は、本発明の透明導電性フィルムに組み込まれたとき、高い光透過性と高いガスバリア性能を有することが好ましく、高い光透過性と高いガスバリア性能を併せ持つガスバリア層を形成する手段の一つとして、層中に少なくとも2種の金属元素を含むように層形成することが好ましい。また、前記の2種の金属元素としては、上記の有機金属化合物由来の金属元素であることが好ましい。

【0079】

尚、所望の屈折率のガスバリア層を得るために、無機物が混合した膜を作製しようとする場合、金属元素を含む原料ガスを2種以上混合する混合率を変化させていく場合と、分解ガスを2種以上混合する混合率を変化させていく場合が考えられるが、金属元素を傾斜させた方が屈折率を大きく変えることができるために有利である。また分解ガスを2種以上混合することは、分解ガス間での反応も起きることがあるため好ましくない（例えば水素ガスと酸素ガスから水が生成したりする）。

【0080】

これらの反応性ガスに対して、主にプラズマ状態になりやすい放電ガスを混合し、プラズマ放電発生装置にガスを送りこむ。放電ガスとしては、電界を印加された際に放電を起こしやすく、かつ励起状態となっても連鎖反応を誘発するのみでそれ自体は反応生成物を生じさせず膜中に残存しないようなガスが好ましい。このような放電ガスとしては、窒素ガスおよび／または周期表の第18属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも特に、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。ヘリウムは放電開始電圧が低いために好ましく、またアルゴンは希ガスとしては最も安価であり豊富に存在するために好ましい。窒素は膜中に窒素がコンタミネーションとして残存することもあるが、安価であり、製膜速度が速いために好ましい。

【0081】

上記不活性ガスと反応性ガスを混合し、混合ガスとしてプラズマ放電発生装置（プラズマ発生装置）に供給することで膜形成を行う。不活性ガスと反応性ガスの割合は、得ようとする膜の性質によって異なるが、混合ガス全体に対し、不活性ガスの割合を90.0～99.9%として反応性ガスを供給する。

【0082】

本発明に係わるガスバリア層の膜厚は、プラズマ処理の時間を増やしたり、処理回数を重ねること、或いは、混合ガス中の原料化合物の分圧を高めることによって調整することができる。

【0083】

次に、輝度の高い、本発明の有機EL素子を得るために、有機EL素子の構成層の好ましい光学設計に係る、屈折率、膜厚等について説明する。

【0084】

まず、一定の屈折率を有するガスバリア層を段階的に積層する場合について説明する。

【0085】

一定の屈折率を有するガスバリア層を一定膜厚積層する場合、該ガスバリア層の屈折率を n_b 、ガスバリア層と接する一方の材料の屈折率を n_1 、ガスバリア層と接する他方の材料の屈折率を n_2 とした場合、ガスバリア層の上面からと下面からの2つの反射光束が完全に打ち消し合うためには、2光束の強度が相等しくなるように調整することが好ましい。

【0086】

上記の2光束の強度を相等しくなるように調整するためには、各界面における屈折率比が等しくなるように、下記式（1）が成立することが好ましい。

【0087】

式（1）

$$n_1 / n_b = n_b / n_2$$

即ち、 $n_b = (n_1 \times n_2)^{1/2}$ が成立することが好ましい。

【0088】

次に、反射率を少なくし、ガスバリア層を形成しても光透過率を高く調整する観点からは、透過光（本願では、550nmの光を透過率測定に用いている）の波長 λ とガスバリア層の厚み（光学膜厚 n_d ）とが、下記の式（2）を満たすことが好ましい。

【0089】

式 (2)

光学膜厚 $nd = \lambda / 4$

例えば、ITOとPETフィルムの界面にガスバリア層を製膜する場合には、ITOの屈折率が2.05、PETの屈折率が1.60であるため、ガスバリア層の屈折率は1.81であることが好ましい。

【0090】

更に、この透明導電性フィルム上に緑色発光素子を形成する場合、緑色発光素子の発光波長を550nmと仮定すると、76nmの膜厚に製膜することが好ましい。

【0091】

上記の式 (2) を用いると、 $1.81 \times 76 = 550 / 4$ となる。

【0092】

また、PES (ポリエーテルスルホン) と空気の界面にガスバリア層を製膜する場合には、PESの屈折率が1.65、空気の屈折率が1.00であるため、ガスバリア層の屈折率は1.28であることが好ましい。

【0093】

更に、この透明導電性フィルム上に赤色発光素子を形成する場合、赤色発光素子の発光波長を615nmと仮定すると、120nmの膜厚になるように調整することが好ましい ($1.28 \times 120 = 615 / 4$)。

【0094】

しかしながら、通常無機材料の屈折率は一定であるため、所望の屈折率を有する材料がないことも多い。その場合、ある屈折率を有する無機物を混合して製膜することが考えられるが、無機膜を成膜する一般的な手法である蒸着、スパッタ、イオンプレーティング法などでは、2種類の無機物のターゲットを用いて同時に蒸着するか、元々2種類の無機物を混合したターゲットを用いる方法等がある。

【0095】

しかし、2種類の無機物のターゲットを用いて同時に蒸着すると、大面積のフィルムに製膜する際に場所によって混合比が変化し、ひいては屈折率が変化しやすいという問題点がある。また、2種類の無機物をあらかじめ混合したターゲットを用いる場合でも、2種類の無機物の蒸気圧がことなるために、所望の混合比になるように蒸着することは技術的な難度が非常に高い。

【0096】

したがって、本発明では、蒸着する膜の組成を自由に变化できる蒸着法として、上記のような物理的気相成長法 (PVD法) ではなく化学的気相成長法 (CVD法) を用いることが好ましく、中でも、プラスチック基板のような低耐熱製基板にも製膜できるプラズマCVD法 (PECVD法) が好ましく用いられる。

【0097】

CVD法では混合する無機物の原料となるガスを任意の割合で混合することができるため、複数の無機物の複合薄膜を形成することが出来、更に、CVD法では、複数の原料ガスの供給比率を製膜中に連続的に変化させることにより、ガスバリア層の組成を連続的に変化させることも可能であり、好ましい製膜方法である。

【0098】

次に、屈折率が連続的に変化する態様のガスバリア層を製膜する場合を説明する。

【0099】

ガスバリア層の屈折率が連続的に変化し、支持体と透明導電層の間の屈折率を連続的につないだ場合、光学的には透明導電層とガスバリア層の界面がないため、光源から発光した光が界面で反射・導波して透明導電性フィルム端部より出射する光を更に低減することができる。したがって有機EL素子等の光取りだし効率を高めることができ、高い発光輝度を示す有機EL素子を得ることが出来、ひいては同じ光量の光を発する場合でも低電力ですむため、省電力化された有機EL素子の作製が出来る。

【0100】

本発明に係るガスバリア層は、プラズマCVD法、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法で作製されることが好ましい。

【0101】

《プラズマCVD法》

本発明に係るプラズマCVD法について説明する。

【0102】

プラズマCVD法は、プラズマ助成式化学的気相成長法、PECVD法とも称され、各種の無機物を、立体的な形状でも被覆性・密着性良く、且つ、基材温度をあまり高くすることなしに製膜することができる手法である。

【0103】

通常のCVD法（化学的気相成長法）では、揮発・昇華した有機金属化合物が高温の基材表面に付着し、熱により分解反応が起き、熱的に安定な無機物の薄膜が生成されるといえるものである。このような通常のCVD法（熱CVD法とも称する）では、通常500℃以上の基板温度が必要であるため、プラスチック基材への製膜には使用することができない。

【0104】

一方プラズマCVD法は、基材近傍の空間に電界を印加し、プラズマ状態となった気体が存在する空間（プラズマ空間）を発生させ、揮発・昇華した有機金属化合物がこのプラズマ空間に導入されて分解反応が起きた後に基材上に吹きつけられることにより、無機物薄膜を形成するというものである。プラズマ空間内では、数%の高い割合の気体がイオンと電子に電離しており、ガスの温度は低く保たれるものの、電子温度は非常に高温のため、この高温の電子、あるいは低温ではあるがイオン・ラジカルなどの励起状態のガスと接するために無機膜の原料である有機金属化合物は低温でも分解することができる。したがって、無機物を製膜する基材についても低温化することができ、プラスチック基材上へも十分製膜することが可能な製膜方法である。

【0105】

しかしながら、プラズマCVD法においては、ガスに電界を印加して電離させ、プラズマ状態とする必要があるため、通常は、0.101kPa～10.1kPa程度の減圧空間で製膜していたため、大面積のフィルムを製膜する際には設備が大きく操作が複雑であり、生産性の低い手法であった。

【0106】

そこで本発明の発明者らが鋭意検討したところ、ある一定条件下では、大気圧または大気圧近傍の圧力下でもプラズマの発生が可能であり、ひいては大気圧または大気圧近傍の下でプラズマCVD法が可能であることを見出し、前記課題を達成する手段を見出した。

【0107】

大気圧近傍でのプラズマCVD法では、真空下のプラズマCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために製膜速度が速く、更にはCVD法の通常の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて平坦な膜が得られ、そのような平坦な膜は、光学特性、ガスバリア性共に良好であることが判った。

【0108】

以上から、本発明に係る大気圧近傍でのプラズマCVD法は、真空下のプラズマCVD法よりも優れた製膜方法であることが明らかとなった。

【0109】

また、大気圧下のプラズマCVD法によって得られたガスバリア層は、真空下のプラズマCVD法によって得られたガスバリア層よりも中心線平均表面粗さ（Ra）が小さい膜が得られるという驚くべき効果が明らかになった。詳細は不明であるが、プラズマ密度が高密度で高いエネルギーが印加され、気相成長した粒子同士の衝突頻度が高いため（平均自由行程が短いため）であると推測している。

【0110】

尚、ガスバリア層の中心線平均粗さが小さいと、例えばこの層の上に透明導電層などを付与する際に、膜厚の均一な透明導電層を形成でき、面抵抗の低い透明導電層を形成できるようになる。

【0111】

以下、更に、大気圧或いは大気圧近傍でのプラズマCVD法を用いたガスバリア層を形成する装置について詳述する。

【0112】

本発明の透明導電性フィルムの製造方法において、ガスバリア層の形成に使用されるプラズマ製膜装置の一例について、図1～図6に基づいて説明する。図中、符号Fは基材の一例としての長尺フィルムである。

【0113】

本発明において好ましく用いられる放電プラズマ処理は大気圧又は大気圧近傍で行われる。大気圧近傍とは、20kPa～110kPaの圧力を表し、更に好ましくは93kPa～10⁴kPaである。

【0114】

図1は、プラズマ製膜装置に備えられたプラズマ放電処理室の1例を示す。図1のプラズマ放電処理室10において、フィルム状の基材Fは搬送方向（図中、時計回り）に回転するロール電極25に巻き回されながら搬送される。ロール電極25の周囲に固定されている複数の固定電極26はそれぞれ円筒から構成され、ロール電極25に対向させて設置される。

【0115】

プラズマ放電処理室10を構成する放電容器11はパイレックス(R)ガラス製の処理容器が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれば金属製のものをを用いることも可能である。例えば、アルミニウム又はステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を貼り付けてもよく、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとってよい。

【0116】

ロール電極25に巻き回された基材Fは、ニップローラ15、15、16で押圧され、ガイドローラ24で規制されて放電容器11内部に確保された放電処理空間に搬送され、放電プラズマ処理され、次いで、ニップローラ16、ガイドローラ27を介して次工程に搬送される。本発明では、真空系ではなくほぼ大気圧に近い圧力で放電処理により製膜できることから、このような連続工程が可能となり、高い生産性をあげることができる。

【0117】

尚、仕切板14、14は前記ニップローラ15、15、16に近接して配置され基材Fに同伴する空気が放電容器11内に進入するのを抑制する。この同伴される空気は、放電容器11内の気体の全体積に対し、1体積%以下に抑えることが好ましく、0.1体積%以下に抑えることがより好ましい。前記ニップローラ15及び16により、それを達成することが可能である。

【0118】

尚、放電プラズマ処理に用いられる混合ガスは、給気口12から放電容器11に導入され、処理後のガスは排気口13から排気される。

【0119】

ロール電極25はアース電極であり、印加電極である複数の固定電極26との間で放電させ、当該電極間に前述したような反応性ガスを導入してプラズマ状態とし、前記ロール電極25に巻き回された長尺フィルム状の基材を前記プラズマ状態の反応性ガスに曝すことによって、反応性ガス由来の膜を形成する。

【0120】

前記電極間には、高いプラズマ密度を得て、ガスバリア性の高い膜とし、製膜速度を大きくし、更に炭素含有率を所定割合内に制御するため、高周波電圧で、ある程度大きな電力を供給することが好ましい。具体的には、10kHz以上2500MHz以下の高周波の電圧を印加することが好ましく、さらには10kHz～1MHzの間のいずれかの周波

数の電圧と、1 MHz ～ 2500 MHz の間のいずれかの周波数の電圧を重畳して印加することがより好ましい。

【0121】

また、電極間に供給する電力の下限値は、 0.1 W/cm^2 以上 50 W/cm^2 以下であることが好ましく、 0.5 W/cm^2 以上であればより一層好ましい。また、10 kHz ～ 1 MHz の周波数の電圧と 1 MHz ～ 2500 MHz の周波数の電圧を重畳する際には、1 MHz ～ 2500 MHz の電圧は 10 kHz ～ 1 MHz の周波数の電圧よりも小さいことが好ましい。尚、電極における電圧の印加面積 (cm^2) は放電が起こる範囲の面積のことである。

【0122】

又、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であってもよいが、製膜速度が大きくなることから、サイン波であることが好ましい。

【0123】

このような電極としては、金属母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも固定電極 26 とロール電極 25 のいずれか一方に誘電体を被覆すること、好ましくは、両方に誘電体を被覆することである。誘電体としては、非誘電率が 6 ～ 45 の無機物であることが好ましい。

【0124】

電極 25、26 の一方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体と電極の最短距離、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から、0.3 mm ～ 20 mm が好ましく、特に好ましくは $1 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ である。この電極間の距離は、電極周囲の誘電体の厚さ、印加電圧の大きさを考慮して決定される。

【0125】

又、基材を電極間に載置或いは電極間を搬送してプラズマに曝す場合には、基材を片方の電極に接して搬送出来るロール電極仕様にするだけでなく、更に誘電体表面を研磨仕上げし、電極の表面粗さ R_{max} (JIS B 0601) を $10 \mu\text{m}$ 以下にすることで誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ放電状態を安定化出来る。更に、誘電体の熱収縮差や残留応力による歪みやひび割れをなくし、且つ、ノンポーラスな高精度の無機誘電体を被覆することで大きく耐久性を向上させることができる。

【0126】

又、金属母材に対する誘電体被覆による電極製作において、前記のように、誘電体を研磨仕上げすることや、電極の金属母材と誘電体間の熱膨張の差をなるべく小さくすることが必要であるので、母材表面に、応力を吸収出来る層として泡混入量をコントロールして無機質の材料をライニングすることが好ましい。特に材質としては珪瑯等で知られる溶融法により得られるガラスであることがよく、更に導電性金属母材に接する最下層の泡混入量を 20 ～ 30 体積% とし、次層以降を 5 体積% 以下とすることで、緻密且つひび割れ等の発生しない良好な電極ができる。

【0127】

又、電極の母材に誘電体を被覆する別の方法として、セラミックスの溶射を空隙率 10 vol% 以下まで緻密に行い、更にゾルゲル反応により硬化する無機質の材料にて封孔処理を行うことがあげられる。ここでゾルゲル反応の促進には、熱硬化や UV 硬化がよく、更に封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、より一層無機質化が向上し、劣化のない緻密な電極ができる。

【0128】

図 2 (a) 及び図 2 (b) はロール電極 25 の一例としてロール電極 25c、25C を示したものである。アース電極であるロール電極 25c は、図 2 (a) に示すように、金属等の導電性母材 25a に対しセラミックスを溶射後、無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体 25b を被覆した組み合わせで構成されているものである。セラミック被覆処理誘電体を 1 mm 被覆し、ロール径を被覆後 316ϕ となるように製作し、

アースに接地する。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工しやすいので、更に好ましく用いられる。

【0129】

或いは、図2(b)に示すロール電極25Cの様に、金属等の導電性母材25Aへライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体25Bを被覆した組み合わせから構成してもよい。ライニング材としては、珪酸塩系ガラス、硼酸塩系ガラス、リ酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩系ガラス、バナジン酸塩ガラスが好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工しやすいので、更に好ましく用いられる。

【0130】

金属等の導電性母材25a、25Aとしては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等が挙げられるが、加工の観点からステンレスが好ましい。

【0131】

又、尚、本実施の形態においては、ロール電極の母材は冷却水による冷却手段を有するステンレス製ジャケットロール母材を使用している(図示していない)。

【0132】

更に、ロール電極25c、25C(ロール電極25も同様)は、図示しないドライブ機構により軸部25d、25Dを中心として回転駆動される様に構成されている。

【0133】

図3(a)には固定電極26の概略斜視図を示した。又、固定電極は、円筒形状に限らず、図3(b)の固定電極36の様に角柱型でもよい。円柱型の電極26に比べて、角柱型の電極は放電範囲を広げる効果があるので、形成する膜の性質などに応じて好ましく用いられる。

【0134】

固定電極26、36いずれであっても上記記載のロール電極25c、ロール電極25Cと同様な構造を有する。すなわち、中空のステンレスパイプ26a、36aの周囲を、ロール電極25(25c、25C)同様に、誘電体26b、36bで被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。誘電体26b、36bは、セラミック被覆処理誘電体及びライニング処理誘電体のいずれでもよい。

【0135】

尚、固定電極は誘電体の被覆後12φ又は15φとなるように製作され、当該電極の数は、例えば上記ロール電極の円周上に沿って14本設置している。

【0136】

図4には、図3(b)の角型の固定電極36をロール電極25の周りに配設したプラズマ放電処理室30を示した。図4において、図1と同じ部材については同符号を伏して説明を省略する。

【0137】

図5には、図4のプラズマ放電処理室30が設けられたプラズマ製膜装置50を示した。図5において、プラズマ放電処理室30の他に、ガス発生装置51、電源41、電極冷却ユニット55等が装置構成として配置されている。電極冷却ユニット55は、冷却剤の入ったタンク57とポンプ56とからなる。冷却剤としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が用いられる。

【0138】

図5、図4のプラズマ放電処理室30内の電極間のギャップは、例えば1mm程度に設定される。

【0139】

プラズマ放電処理室30内にロール電極25、固定電極36を所定位置に配置し、ガス発生装置51で発生させた混合ガスを流量制御して、給気口12より供給し、放電容器11内をプラズマ処理に用いる混合ガスで充填し不要分については排気口より排気する。

【0140】

次に電源 41 により固定電極 36 に電圧を印加し、ロール電極 25 はアースに接地し、放電プラズマを発生させる。ここでロール状の元巻き基材 FF からロール 54、54、54 を介して基材が供給され、ガイドロール 24 を介して、プラズマ放電処理室 30 内の電極間をロール電極 25 に片面接触した状態で搬送される。このとき放電プラズマにより基材 F の表面が放電処理され、その後にガイドロール 27 を介して次工程に搬送される。ここで、基材 F はロール電極 25 に接触していない面のみ放電処理がなされる。

【0141】

又、放電時の高温による悪影響を抑制するため、基材の温度を常温（15℃～25℃）～250℃未満、更に好ましくは常温～200℃内で抑えられるように必要に応じて電極冷却ユニット 55 で冷却する。

【0142】

又、図 6 は、透明導電性フィルムの構成層の製造方法に用いられるプラズマ製膜装置の一例を示す。図 6 で示されるプラズマ製膜装置 60 は、電極間に載置できない様な性状、例えば厚みのある基材 61 上に膜を形成する場合に、予めプラズマ状態にした反応性ガスを基材上に噴射して薄膜を形成するためのものである。

【0143】

図 6 のプラズマ製膜装置において、35a は誘電体、35b は金属母材、65 は電源である。金属母材 35b に誘電体 35a を被覆したスリット状の放電空間に、上部から不活性ガス及び反応性ガスからなる混合ガスを導入し、電源 65 により高周波電圧を印加することにより反応性ガスをプラズマ状態とし、該プラズマ状態の反応性ガスを基材 61 上に噴射することにより基材 61 表面に膜を形成する。

【0144】

図 5 の電源 41、図 6 の電源 65 などの本発明の膜の形成に用いるプラズマ製膜装置の電源としては、特に限定はないが、神鋼電機製高周波電源（15kHz）、神鋼電機製高周波電源（50kHz）、ハイデン研究所製高周波電源（連続モード使用、100kHz）、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、パール工業製高周波電源（2MHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（27MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等を使用できる。また、433MHz、800MHz、1.3GHz、1.5GHz、1.9GHz、2.45GHz、5.2GHz、10GHz を発振する電源を用いてもよい。また 2 種以上の周波数を重畳して用いても良い。その際の好ましい組み合わせとしては、10kHz～1MHz の電源と、1MHz～2500MHz の間の電源を重畳することが好ましい。

【0145】

大気圧プラズマ CVD 法により、複数の金属元素の混合比率が異なるガスバリア層を逐次積層する方法としては、例えば図 1 のプラズマ放電処理室の中を基板を搬送させある組成のガスバリア層を設け、巻き取った後、さらに上記プラズマ放電処理装置の条件を替えて製膜することを必要な回数だけ繰り返す方法、図 1 のプラズマ放電処理室を複数台用意し、基板を搬送させそれぞれを通過するごとに 1 層ずつ複数層を設ける方法、基板を複数台のプラズマ放電処理装置に通し、基板の先頭と後尾をつなげ、搬送することにより各プラズマ放電処理装置で層を設けることを複数回行う方法、などがある。

【0146】

また、大気圧プラズマ CVD 法により、複数の金属元素が膜の深さ方向に連続的に変化したガスバリア層を積層する方法としては、例えば図 1 のプラズマ放電処理室の中を搬送させる基板フィルムの先頭と後尾をつなげて搬送しながら、連続的にプラズマ放電処理装置へと供給する有機金属化合物ガスの混合比を変化させる方法等が挙げられる。

【0147】

《透明プラスチックフィルム》

本発明に係る透明プラスチックフィルムについて説明する。

【0148】

本発明に係る透明プラスチックフィルム（透明樹脂基材ともいう）としては、実質的に透明であれば特に限定はなく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、あるいはこれらの樹脂とシリカ等との有機無機ハイブリッド樹脂等をあげることが出来る。

【0149】

（透明性）

ここで、実質的に『透明』とは、JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて、プラスチックフィルム試料の測定（試験光の波長は550nm）を行った時の透過率が70%以上のものを透明と定義するが、本発明では80%以上の透過率を有することが好ましい。

【0150】

（耐熱性）

また、本発明に係る透明プラスチックフィルム上には、前記のガスバリア層が設置されるが、該ガスバリア層の形成には上記の大気圧プラズマCVD法が好ましく用いられる。

【0151】

大気圧プラズマCVD法により形成されるガスバリア層は、製膜温度が高いほど有機金属化合物由来の炭素成分のコンタミネーションが減少し、ガスバリア性が高くなること、また、ディスプレイ用透明支持体として透明導電層の形成時等には、各種加熱プロセスを受けることがあるため、ガスバリア層を形成する透明プラスチックフィルムは高い耐熱性を有していることが好ましい。

【0152】

（透明プラスチックフィルムのT_g（ガラス転移点））

透明プラスチックフィルムに高耐熱性を付与する手段の一つとしては、T_g（ガラス転移温度）が180℃以上の樹脂を用いてフィルム形成することが好ましい。

【0153】

このような条件を満たす樹脂基材としては、一部のポリカーボネイト、一部のシクロオレフィンポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フッ素樹脂、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、またこれらの樹脂とシリカの有機無機ハイブリッド樹脂等が挙げられる。

【0154】

なお樹脂基材のガラス転移温度を測定する方法としては、当該業者公知のDSC（示差走査熱量測定）、TMA（熱応力歪み測定）、DMA（動的粘弾性測定）等を用いて測定出来る。

【0155】

これらのうち、高い透明性と低複屈折性、複屈折の正の波長分散特性を有する、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、またこれらとシリカの有機無機ハイブリッド樹脂が好ましい。また、透明プラスチックフィルムの主成分（全成分の50質量%以上を占めることを主成分という）として、セルロースエステルを含有することが好ましい。

【0156】

ここで、セルロースエステルとしては、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【0157】

尚、有機無機ハイブリッド樹脂（または有機-無機ポリマーコンポジットなどと呼ばれる）とは、有機ポリマーと無機化合物が組み合わされ、双方の特性が付与された材料のことである。有機ポリマーと混合させる無機物を、金属アルコキシドのような液体状態から合成する手法（ゾルゲル法と呼ばれる）を用いることで、生成する無機物の微粒子を可視光の波長以下（～約750nm以下）のナノスケールで有機物中に分散することが可能となり、光学的にも透明で耐熱性も高い材料を得ることが可能である。

【0158】

本発明では、透明プラスチックフィルム上に、プラズマCVD法によりガスバリア層が形成される場合には、透明プラスチックフィルムの表面が直接プラズマ雰囲気中に晒される為、対プラズマエッチング層あるいはハードコート層として、片面または両面に下引き層を有していてもよく、該下引き層の具体例としては、ポリマーの塗布等により形成された有機層等があげられる。有機層としてはたとえば重合性基を有する有機材料膜に紫外線照射や加熱等の手段で後処理を施した膜を含む。なおこれらの層（膜ということもある）が本発明の透明導電性フィルムに組み込まれた状態になった時には、一方の面から他方の面にかけて、屈折率が連続的または段階的に、減少または増加するように調整されていることが必須要件である。

【0159】

《透明導電層》

本発明に係る透明導電層について説明する。

【0160】

本発明に係る透明導電層とは、光学的に透明で導電性を有する層を表す。

【0161】

本発明に係る透明導電層とは、代表的な透明導電層は、金属薄膜、酸化物（ SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 ）、複合酸化物（ITO（Indium Tin Oxide）、Fドープ SnO_2 （FTO）、Alドープ ZnO （ATO）等）、非酸化物（カルコゲナイド、 TiN ）等をあげることができるが、中でも好ましく用いられるのは、ITO（Indium Tin Oxide）である。

【0162】

本発明に係る透明導電層の形成方法としては、スパッタリング法、塗布法、イオンアシスト法、プラズマCVD法、大気圧又は大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法等が挙げられ、層形成の条件は、上記ガスバリア層と同様の設定条件を用いることが出来る。

【0163】

透明導電層の『透明』とは、JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型を用いて測定（試験光の波長は550nm）を行った時の透過率が70%以上の上のものを透明と定義するが、80%以上の透過率を有することが好ましい。

【0164】

また、透明導電層の『導電性』とは、JIS-R-1637に準拠し、四端子法により求めた。測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用い、比抵抗値で $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーより低い比抵抗値を示すときに導電性と定義するが、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの導電性を有することが好ましい。

【0165】

次いで、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0166】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子とも表記する）は、陽極と陰極の一对の電極の間に発光層を挟持する構造をとる。本明細書でいう発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層のことを指す。本発明に係わる有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層を有していてもよく、陰極と陽極で挟持された構造

をとる。また、保護層を有していても良い。

【0167】

具体的には、

- (i) 陽極／発光層／陰極
- (ii) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (iii) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (iv) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (v) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

などの構造がある。

【0168】

さらに、電子注入層と陰極との間に、陰極バッファ層（例えば、フッ化リチウム、等）を挿入しても良い。また、陽極と正孔注入層との間に、陽極バッファ層（例えば、銅フタロシアニン、等）を挿入しても良い。

【0169】

上記電子輸送層は、ホールブロック層ともよばれ、とくに発光層にドーパントとしてオルトメタル錯体を用いるいわゆる「燐光発光素子」においては（v）の様にホールブロック層を有することが好ましく、その例として、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2001-313178号公報等があげられる。

【0170】

上記発光層は、発光層自体に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等を設けてもよい。即ち、発光層に（1）電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能を有することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能、のうちの少なくとも1つ以上の機能を有してもよく、この場合は、発光層とは別に正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層の少なくとも1つ以上は設ける必要がなくなることになる。また、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等に発光する化合物を含有させることで、発光層としての機能を付与させてもよい。尚、発光層は、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

【0171】

この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0172】

発光材料は発光性能の他に、正孔注入機能や電子注入機能を併せ持っていても良く、正孔注入材料や電子注入材料の殆どが発光材料としても使用できる。

【0173】

発光材料はp-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

【0174】

また、発光層にはドーパント（ゲスト物質）を併用してもよく、EL素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0175】

ドーパントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。また、イリジウム錯体（例えば特開2001-

247859号明細書に挙げられるもの、あるいはWO0070655号明細書16～18ページに挙げられるような式で表される例えばトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等)やオスミウム錯体、あるいは2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。

【0176】

上記材料を用いて発光層を形成するには、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、印刷法、インクジェット法、スプレー法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成する方法があるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0177】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。

【0178】

正孔注入層の材料である正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0179】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などが

挙げられる。

【0180】

また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、印刷法、インクジェット法、スプレー法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0181】

電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジプロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様にn型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0182】

この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0183】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層の間にはバッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。

【0184】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123頁～第166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0185】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表され

るフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0186】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0187】

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

【0188】

さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

【0189】

バッファ層は、陰極バッファ層または陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0190】

有機EL素子における陽極は、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0191】

上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0192】

有機EL層の陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0193】

以下に、本発明の透明導電性フィルム上に、有機EL素子構成層（例えば、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極等）を有する有機EL素子を図7を用いて説明する。

【0194】

図7は、本発明の透明導電性フィルムを用いた本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

【0195】

図7において、有機EL素子は、透明導電性フィルム1及び対向する基板5を備えており、透明導電性フィルム1は、透明プラスチックフィルム100上にクリアハードコート層102、次いで、ガスバリア層101が設けられ、更に透明導電層2を有している。

【0196】

ここで、ガスバリア層101は、単層でも複数層でもよく、また、透明導電層2は、本発明の有機EL素子の陽極を構成するために用いられる。

【0197】

また、上記の基板5は、透明導電層2がないことをのぞけば、前記透明プラスチックフィルム100と同一の構成を有している。

【0198】

上記、透明導電性フィルム1上に有機EL素子構成層3が形成される。ここで、図示していないが、透明導電層2上に、正孔注入層、発光層、電子注入層等、有機EL素子を構成する各材料を含む層（薄膜ともいう）を形成する。

【0199】

次いで、上記有機EL素子構成層3上には、前記のような物質を含むカソード（陰極）4が、蒸着、スパッタリング等の方法により層形成される。

【0200】

有機EL素子の各層の作製方法としては、任意の方法を選択できるが、前記の如くスピコンコート法、キャスト法、印刷法、インクジェット法、スプレー法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50℃～450℃、真空度 10^{-6} Pa～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01 nm/秒～50 nm/秒、基板温度-50℃～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0201】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質、（例えば、アルミニウムからなる）薄膜を、1 μm以下好ましくは50 nm～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。

【0202】

この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧3 V～40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0203】

又、有機EL素子の表面全体には、保護膜を設けてもよい。無機保護膜は、保護膜の形成方法に特に制限はないが、例えば、CeO₂中にSiO₂を分散したものからなっている。無機保護膜の形成法は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等によって行い、膜厚は0.1 nm～10000 nmが好ましく、更に好ましくは50 nm～1000 nm程度が一般的である。

【0204】

この場合、無機保護膜の形成は、陰極を形成した後、大気中に戻ることなく真空中で連続して形成するか、或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中での搬送が可能な搬送系で搬送して再度真空中において形成することができる。

【0205】

陰極を含む有機EL素子の上面には、本発明に係るガスバリア層を透明プラスチックフィルム上に形成したものが重ねられた後に封止処理されることが好ましい。

【0206】

封止は、対向する基板5の下面（透明導電性フィルム1と向き合う面）の周辺部に塗布法や転写法等によって設けられたほぼ枠状のシール材を介して対向基板と透明導電性フィルム1のガスバリア層同士が互いに貼り合わされることで行われる。シール材は、熱硬化型エポキシ系樹脂、紫外線硬化型エポキシ系樹脂、または反応開始剤をマイクロカプセル化して加圧することにより反応が開始する常温硬化型エポキシ系樹脂等からなっている。

【0207】

この場合、シール材の所定の箇所には空気逃げ用開口部等を設け（図省略）封止を完全にする。空気逃げ用開口部は、真空装置内において減圧雰囲気（真空度 1.33×10^{-2} MPa 以下が好ましい）或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中において、上記硬化型エポキシ系樹脂のいずれか、或いは紫外線硬化型樹脂等で封止される。

【0208】

この場合のエポキシ系樹脂は、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形、キシレノール形、フェノールノボラック形、クレゾールノボラック形、多官能形、テトラフェニロールメタン形、ポリエチレングリコール形、ポリプロピレングリコール形、ヘキサンジオール形、トリメチロールプロパン形、プロピレンオキサイドビスフェノールA形、水添ビスフェノールA形、またはこれらの混合物を主剤としたものである。シール材6を転写法により形成する場合には、フィルム化されたものが好ましい。

【0209】

また、対向する基板5については、ガラス、樹脂、セラミック、金属、金属化合物、またはこれらの複合体等で形成してもよい。JIS Z-0208に準拠した試験において、その厚さが $1 \mu\text{m}$ 以上で水蒸気透過率が $1 \text{ g/m}^2 \cdot 1 \text{ atm} \cdot 24 \text{ hr}$ (25°C) 以下であることが望ましく、これらの基材から選択してもよい。

【0210】

又、本発明において、素子内に水分を吸収する、或いは水分と反応する材料（例えば酸化バリウム等）を上記基板に層形成して封入することもできる。

【0211】

以上のように構成された有機EL素子では、透明導電性フィルム1と対向する基板5とを枠状のシール材を介して互いに貼り合わせているので、基板5およびシール材によって透明導電性フィルム1上に設けられた有機EL素子、カソード電極4等を封止することができ、内部が低湿度の状態です素子を封止出来ると同時に、基板を通しての水分の浸透が抑えられ、有機EL表示装置の耐湿性がより一層向上し、ダークスポットの発生、成長をより一層抑制することができる。

【0212】

尚、本発明の有機EL素子を説明した、前記構成は本発明の1つの態様であり、有機EL素子構成及び本発明の透明導電性フィルムを含めた構成はこれらに限定されない。

【実施例】

【0213】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【0214】

実施例1

《透明導電性フィルム1の作製》：比較例

上記特許文献4の実施例1、試料No. 8を参考にして、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜を形成した。

【0215】

下記の TiO_2 原料ガスA： SiO_2 原料ガスAを1：1で混合したのち、この混合ガスを90℃まで昇温してから、53.3Pa下でプラズマを発生させたプラズマ空間に10sccmで導入し、クリアハードコート層を形成したジアセチルセルロースーシリカハイブリッドフィルム上に $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜を85nm形成した。尚、印加電圧は13.56MHzが4W/cm²であり、この条件下での製膜速度を0.25nm/秒に調整した。

【0216】

この $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜の屈折率は1.77であり、フィルムの水蒸気透過率は5.9g/m²/d、酸素透過率は3.8ml/m²/dであった。また表面平均粗さは3.4nmであった。

【0217】

尚、透明導電層（ここでは、ITO（インジウムティンオキシド）層である）はこの $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜を形成した面と反対側に100nm製膜した。したがって、透明導電性フィルム1の層構成は下記の通りである。

【0218】

ITO層（2.05）/支持体（1.48）/ハードコート層（1.54）/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 層（1.77）、ここで、（）内の数値は各層の屈折率である。

【0219】

この積層フィルムの全光透過率は81%であった。

【0220】

《 TiO_2 原料ガスA》

放電ガス：アルゴン

分解ガス：酸素

原料ガス：チタニウムテトライソプロポキシド

気化温度：

16.0体積%

83.0体積%

1.0体積%

60℃

《 SiO_2 原料ガスA》

放電ガス：アルゴン

分解ガス：酸素

原料ガス：ヘキサメチルジシロキサン

気化温度：

16.0体積%

83.0体積%

1.0体積%

0℃

《透明導電性フィルム2（比較例）》

上記特許文献5の実施例1を参考に、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 傾斜膜を作成した。

【0221】

TiO_2 原料ガスBを90℃まで昇温してから、1気圧下（133.3Pa）でプラズマを発生させたプラズマ空間に3slmで導入し、徐々に SiO_2 原料ガスBに置換し、最終的には完全に SiO_2 原料ガスBに置換することで、クリアハードコート層を形成したジアセチルセルロースーシリカハイブリッドフィルム上に $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 傾斜膜を100nm形成した。なお印加電圧は8KHzで10W/cm²であり、この条件下での製膜速度は2.1nm/秒だった。

【0222】

この積層フィルムの水蒸気透過率は280g/m²/d、酸素透過率は440ml/m²/dであった。また表面平均粗さは2.5nmであった。

【0223】

尚、透明導電層（ITO層）はこの $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合膜を形成した面と反対側に100nm製膜した。

【0224】

得られた透明導電性フィルム2（比較例）の層構成は下記の通りである。

【0225】

ITO層 (2.05) / 支持体 (1.48) / ハードコート層 (1.54) / SiO₂
-TiO₂傾斜層 (2.05~1.46)
この積層フィルムの全光透過率は85%であった。

【0226】

《TiO₂原料ガスB》

放電ガス: アルゴン 99.5体積%
原料ガス: チタニウムテトライソプロポキシド 0.5体積%
気化温度: 60℃

《SiO₂原料ガスB》

放電ガス: アルゴン 99.5体積%
原料ガス: テトラエトキシシラン 0.5体積%
気化温度: 30℃

《透明導電性フィルム3 (本発明)》

下記のAl₂O₃原料ガスを120℃で、1気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に10s1mで導入し、クリアハードコート層を形成したジアセチルセルロースーシリカハイブリッドフィルム上にAl₂O₃膜を90nm形成した。なお印加電圧は80KHzが8W/cm²、13.56MHzが5W/cm²であり、この条件下での製膜速度は4.1nm/秒だった。

【0227】

このAl₂O₃膜の屈折率は1.64であり、フィルムの水蒸気透過率は1.0g/m²/d、酸素透過率は0.95ml/m²/dであった。また表面平均粗さは0.9nmであった。尚、透明導電層はこのAl₂O₃層を形成した面の上に100nm製膜した。

【0228】

得られた透明導電性フィルム3 (本発明) の層構成は下記の通りである。

【0229】

支持体 (1.48) / ハードコート層 (1.54) / Al₂O₃層 (1.64) / ITO層 (2.05)
この積層フィルムの全光透過率は90%であった。

【0230】

《Al₂O₃原料ガス》

放電ガス: 窒素 99.3体積%
分解ガス: 酸素 0.5体積%
原料ガス: トリエチルジアルミニウムトリ s-ブトキシド 0.2体積%
気化温度: 100℃

《透明導電性フィルム4 (本発明)》

下記のTiO₂原料ガスC: SiO₂原料ガスCを1:1で混合したのち、この混合ガスを90℃まで昇温してから、1気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に10s1mで導入し、クリアハードコート層を形成したジアセチルセルロースーシリカハイブリッドフィルム上にSiO₂-TiO₂混合膜を85nm形成した。なお印加電圧は100KHzが8W/cm²、13.56MHzが5W/cm²であり、この条件下での製膜速度は7.0nm/秒だった。

【0231】

このSiO₂-TiO₂混合膜の屈折率は1.77であり、フィルムの水蒸気透過率は0.93g/m²/d、酸素透過率は0.80ml/m²/dであった。

【0232】

また、表面平均粗さは0.7nm。

【0233】

尚、透明導電層 (ITO層) は、前記SiO₂-TiO₂混合層の上に100nm製膜した。得られた透明導電性フィルム4 (本発明) の層構成は下記の通りである。

【0234】

支持体 (1.48) / ハードコート層 (1.54) / SiO_2 - TiO_2 混合層 (1.77) / ITO 層 (2.05)

この積層フィルムの全光透過率は 91% であった。

【0235】

《 SiO_2 原料ガス C》

放電ガス: 窒素	95.0 体積%
分解ガス: 水素	4.8 体積%
原料ガス: テトラエトキシシラン	0.2 体積%
気化温度:	30℃

《 TiO_2 原料ガス C》

放電ガス: 窒素	95.0 体積%
分解ガス: 水素	4.8 体積%
原料ガス: チタニウムテトライソプロポキシド	0.2 体積%
気化温度:	60℃

《透明導電性フィルム 5 (実施例)》

透明導電性フィルム 4 を形成した面と反対側の面に、さらに下記の MgF_2 原料ガスを 90℃ に昇温後、1 気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に 10 s 1 m で導入して MgF_2 膜を 100 nm 形成した。なお印加電圧は 13.56 MHz が 5 W/cm^2 、40 kHz が 7 W/cm^2 であり、この条件下での製膜速度は 3.5 nm/秒だった。またこの MgF_2 膜の屈折率は 1.38 であった。

【0236】

この積層フィルムの水蒸気透過率は $0.34 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、酸素透過率は $0.25 \text{ ml/m}^2/\text{d}$ であった。また MgF_2 面の表面平均粗さは 0.8 nm であった。

【0237】

なお透明導電層は TiO_2 - SiO_2 混合層上に 100 nm 製膜した。

【0238】

得られた透明導電性フィルム 5 (本発明) の層構成は下記の通りである。

【0239】

MgF_2 層 (1.38) / 支持体 (1.48) / ハードコート層 (1.54) / SiO_2 - TiO_2 混合層 (1.77) / ITO 層 (2.05)

この積層フィルムの全光透過率は 92% であった。

【0240】

《 MgF_2 原料ガス》

放電ガス: 窒素	95.0 体積%
分解ガス: 水素	4.8 体積%
原料ガス: マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトナート	0.2 体積%
ジメチルエーテル錯体	
気化温度:	70℃

《透明導電性フィルム 6 (本発明)》

TiO_2 原料ガス C: SiO_2 原料ガス C を 15:85 で混合したのち、この混合ガスを 90℃ まで昇温してから、1 気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に 10 s 1 m で導入し、クリアハードコート層を形成したジアセチルセルロース-シリカハイブリッドフィルム上に SiO_2 - TiO_2 混合膜を 95 nm 形成した。なお印加電圧は 100 kHz が 6 W/cm^2 、13.56 MHz が 4 W/cm^2 である。この SiO_2 - TiO_2 混合膜の屈折率は 1.55 であり、この条件下での製膜速度は 11 nm/秒だった。

【0241】

次に TiO_2 原料ガス C: SiO_2 原料ガス C を 33:67 で混合した混合ガスを用い、同条件下でさらに SiO_2 - TiO_2 混合膜を 90 nm 積層した。この SiO_2 - TiO_2 混合膜の屈折率は 1.65 であった。製膜速度は 6.5 nm/秒だった。

【0242】

次にTiO₂原料ガスC:SiO₂原料ガスCを50:50で混合した混合ガスを用いて同条件下さらにSiO₂-TiO₂混合膜を85nm積層した。このSiO₂-TiO₂混合膜の屈折率は1.76であった。製膜速度は6.9nm/秒だった。

【0243】

次にTiO₂原料ガスC:SiO₂原料ガスCを67:33で混合した混合ガスを用いて同条件下さらにSiO₂-TiO₂混合膜を80nm積層した。このSiO₂-TiO₂混合膜の屈折率は1.85であった。製膜速度は7.2nm/秒だった。

【0244】

次にTiO₂原料ガスC:SiO₂原料ガスCを17:83で混合した混合ガスを用いて同条件下さらにSiO₂-TiO₂混合膜を75nm積層した。このSiO₂-TiO₂混合膜の屈折率は1.95であった。製膜速度は7.3nm/秒だった。

【0245】

次にTiO₂原料ガスCを用いて同条件下さらにTiO₂膜を70nm積層した。このTiO₂膜の屈折率は2.05であった。製膜速度は7.3nm/秒だった。このSiO₂-TiO₂混合積層膜を形成したフィルムの水蒸気透過率は0.22g/m²/d、酸素透過率は0.21ml/m²/dであった。また最表面の表面平均粗さは0.8nmであった。

【0246】

さらに透明導電層をTiO₂-SiO₂混合層上に製膜した。得られた透明導電性フィルム6(本発明)の層構成は下記の通りである。

【0247】

支持体(1.48)/ハードコート層(1.54)/SiO₂-TiO₂混合層1(1.55)/SiO₂-TiO₂混合層2(1.65)/SiO₂-TiO₂混合層3(1.76)/SiO₂-TiO₂混合層4(1.85)/SiO₂-TiO₂混合層5(1.95)/TiO₂層(2.05)/ITO層(2.05)

この積層フィルムの全光透過率は92%であった。

【0248】

《透明導電性フィルム7(本発明)》

透明導電性フィルム6のSiO₂-TiO₂混合膜を形成したのち、SiO₂-TiO₂混合膜を形成した面と反対側の面に、1気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に下記のテフロン(R)原料ガスを導入することで、テフロン(R)膜を115nm形成した。なお印加電圧は13.56MHzが1W/cm²であり、この条件下での製膜速度は5.5nm/秒だった。

【0249】

このテフロン(R)膜の屈折率は1.30であり、フィルムの水蒸気透過率は0.17g/m²/d、酸素透過率は0.21ml/m²/dであった。またテフロン(R)面の表面平均粗さは0.4nmであった。

【0250】

なお透明導電層はTiO₂-SiO₂混合層上に製膜した。得られた透明導電性フィルム7(本発明)の層構成は下記の通りである。

【0251】

テフロン(R)層(1.30)/支持体(1.48)/ハードコート層(1.54)/SiO₂-TiO₂混合層1(1.55)/SiO₂-TiO₂混合層2(1.65)/SiO₂-TiO₂混合層3(1.76)/SiO₂-TiO₂混合層4(1.85)/SiO₂-TiO₂混合層5(1.95)/TiO₂層(2.05)/ITO層(2.05)

この積層フィルムの全光透過率は93%であった。

【0252】

《テフロン(R)原料ガス》

放電ガス:アルゴン

99.8体積%

原料ガス：テトラフルオロエチレン（ガス）

0.2 体積%

ガス温度：

30℃

《透明導電性フィルム 8（本発明）》

図 5 に示す大気圧プラズマ CVD 製膜装置において、ロール電極 25 上にジアセチルセルロース-シリカハイブリッドフィルムを巻いてループ状にすることにより、SiO₂-TiO₂ 傾斜配向ガスバリア膜の製膜を行った。

【0253】

TiO₂ 原料ガス：SiO₂ 原料ガス A を 15：85 の混合比から始め、徐々に TiO₂ 原料ガスの混合比を高くしていき、最終的に 100：0 となるように時間に対して直線的にガスの混合比を変化させながら、この混合ガスを 90℃ まで昇温してから、1 気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に 10 s l m で導入し、255 nm のガスバリア膜を製膜した。なお印加電圧は 100 KHz が 8 W/cm²、13.56 MHz が 5 W/cm² であり、この条件下での平均製膜速度は 7.0 nm/秒だった。

【0254】

この SiO₂-TiO₂ 混合膜の深さ方向に対する元素組成比を図 8 に示す。元素組成比は XPS で行い、Ar プラズマで表面を 40 nm ずつエッチングしながら表面の元素組成を測定した。屈折率は、測定ポイントでの元素組成比から屈折率を検量線（元素組成比と屈折率との相関を示す）から算出した値を下記表 1 に示す。

【0255】

【表 1】

depth	C	O	Si	Ti	屈折率
0	1.8	68.1	0.2	29.9	2.05
40	1.5	67.9	5.4	25.2	1.95
80	1.3	67.3	10.1	21.3	1.85
120	1.1	67	14.7	17.2	1.78
160	0.9	67.3	19.4	12.4	1.69
200	0.7	66.6	23.8	8.9	1.63
240	0.5	66.3	29.1	4.1	1.54

【0256】

元素組成比は、市販の XPS（X 線光電子分光）装置である、VG サイエントフィックス社製 ESCALAB-200R を用いて行い、Ar プラズマで表面を 40 nm ずつエッチングしながら表面の元素組成を測定した。このガスバリアフィルムの水蒸気透過率は 0.14 g/m²/d、酸素透過率は 0.11 ml/m²/d であった。また表面平均粗さは 0.9 nm であった。

【0257】

尚、透明導電層（ITO 層）は TiO₂-SiO₂ 混合層上に製膜した。得られた透明導電性フィルム 8（本発明）の層構成は下記の通りである。

【0258】

支持体（1.48）/ハードコート層（1.54）/SiO₂-TiO₂ 混合層（1.55～2.05）/ITO 層（2.05）

この積層フィルムの全光透過率は 93% であった。

【0259】

《透明導電性フィルム 9（本発明）》

透明導電性フィルム 8 の SiO₂-TiO₂ 混合膜を形成した面と反対側の面に、SiO₂ 原料ガス C を 1 気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に 10 s l m で導入し、S

SiO₂膜を95nm形成した。なお印加電圧は13.56MHzが5W/cm²、100kHzが8W/cm²であり、この条件下での製膜速度は5.5nm/秒だった。このSiO₂膜の屈折率は1.46であった。

【0260】

更に、このSiO₂層の上に、MgF₂原料ガスを1気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に10slmで導入し、MgF₂膜を100nm形成した。なお印加電圧は13.56MHzが5W/cm²、40kHzが7W/cm²であり、この条件下での製膜速度は3.5nm/秒だった。このMgF₂膜の屈折率は1.38であった。

【0261】

引き続き、このMgF₂層の上に、テフロン(R)原料ガスを1気圧下でプラズマを発生させたプラズマ空間に10slmで導入し、テフロン(R)膜を105nm形成した。なお印加電圧は13.56MHzが1W/cm²であり、この条件下での製膜速度は5.5nm/秒だった。このテフロン(R)膜の屈折率は1.30であった。

【0262】

この積層フィルムの水蒸気透過率は0.1g/m²/d以下、酸素透過率は0.1ml/m²/d以下であった。またテフロン(R)面の表面平均粗さは0.5nmであった。

【0263】

尚、透明導電層はTiO₂-SiO₂混合層上に製膜した。得られた透明導電性フィルム9(本発明)の層構成は下記の通りである。

【0264】

テフロン(R)層(1.30)/MgF₂層(1.38)/SiO₂層(1.46)/支持体(1.48)/ハードコート層(1.54)/SiO₂-TiO₂混合層(1.55~2.05)/ITO層(2.05)

この積層フィルムの全光透過率は94%であった。

【0265】

《透明導電性フィルムの評価》

得られた透明導電性フィルム1~9について、光透過率とガスバリア性能(水蒸気透過率、酸素透過率)の評価方法の詳細を以下に示す。

【0266】

《透過率(光透過率ともいう)》

得られた透明導電性フィルム1~9の透過率を、JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計U-4000型(試験光の波長は550nm)を用いて測定した。

【0267】

《ガスバリア性能(ガスバリア性ともいう)》

透明導電性フィルム1~9のガスバリア性能については、透明導電層であるITOを設ける前、即ち、透明導電性フィルム1~9の各々において、ガスバリア層を設けた状態の、水蒸気透過率と酸素透過率を透明導電性フィルムのガスバリア性能として評価した。

【0268】

得られた結果を表2に示す。

【0269】

【表 2】

透明導電性 フィルムNo.	屈折率変化 (※1)	光透過率 (%) (※2)	ガスバリア性 (※3)		備考
			水蒸気透過率 g/m ² /d	酸素透過率 ml/m ² /d	
1	×	81	5.9	3.8	比較例
2	×	85	280	440	比較例
3	○	90	1.0	0.95	本発明
4	○	91	0.93	0.80	本発明
5	○	92	0.34	0.25	本発明
6	○	93	0.22	0.21	本発明
7	○	93	0.17	0.21	本発明
8	○	93	0.14	0.11	本発明
9	○	94	<0.1	<0.1	本発明

(※1): 透明導電層を有する面から他方の面にかけて屈折率が連続的

若しくは段階的に減少または増加しているかをチェック

○: 連続的もしくは段階的に屈折率が減少している

×: 連続的もしくは段階的に屈折率が減少していない

(※2): ITO層積層後の光透過率を示す

(※3): ITO層積層前にガスバリア性を測定した

【0270】

表 2 から、比較に比べて、本発明の透明導電性フィルム 3～9 は、フィルム全体の透過率が高く、且つ、水蒸気や酸素等にたいするガスバリア性が高く、種々の光学材料用に適した特性を有していることが判る。

【0271】

実施例 2

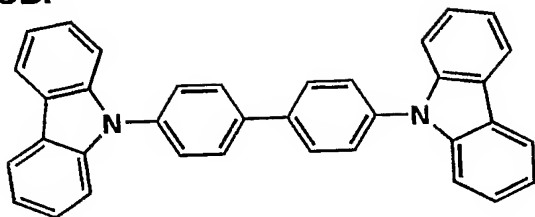
《有機 EL 素子 OLED 1-1 の作製》

実施例 1 で得た透明導電性フィルム 1 の透明導電層上に、方形穴あきマスクを介して真空蒸着法により、図 7 における有機 EL 層 3 として、 α -NPD 層 (膜厚 25 nm)、CBP と Ir (ppy)₃ の蒸着速度の比が 100:6 の共蒸着層 (膜厚 35 nm)、BC 層 (膜厚 10 nm)、Alq₃ 層 (膜厚 40 nm)、フッ化リチウム層 (膜厚 0.5 nm) を順次積層した (図 7 には詳細に示していない)、更に別のパターンが形成されたマスクを介して、膜厚 100 nm のアルミニウムからなるカソード (陰極) 4 を形成した。

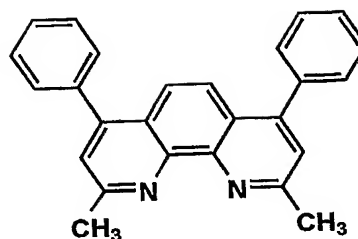
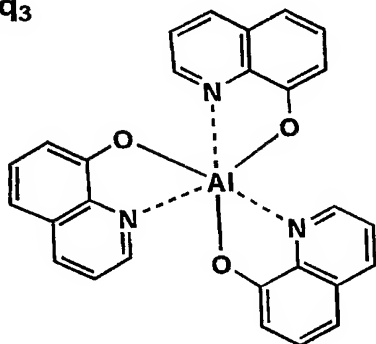
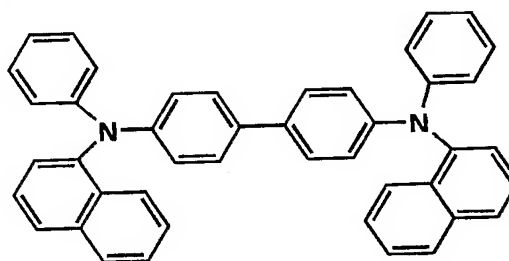
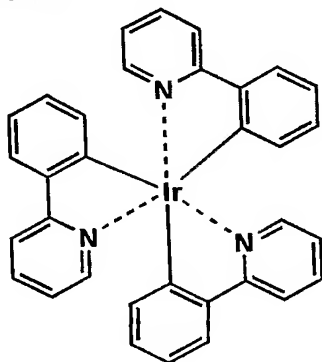
【0272】

【化1】

CBP



BC

Alq₃ α -NPDIr(ppy)₃

【0273】

《封止処理》

このように得られた積層体に、乾燥窒素気流下、図7の基板5として、透明導電性フィルム1のITO層を設けていない以外は同じ構成のフィルムを用い、該フィルムのガスバリア層側が合わさるように密着させ、周囲を光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）によって封止し、有機EL表示素子OLED1-1を得た。

【0274】

尚、図7では示していないが透明電極及びアルミニウム陰極はそれぞれ端子として取り出せるようにした。

【0275】

《有機EL素子OLED1-2～1-9の作製》

有機EL素子OLED1-1の作製において、透明導電性フィルム1の代わりに、透明導電性フィルム1-2～1-9を各々用いた以外は同様にして、有機EL素子OLED1

— 2 ～ 1 — 1 1 を各々作製した。

【0276】

《評価》

得られた有機EL素子 1-1 ～ 1-9 の各々について、発光部に 10 V 直流電圧を印加した際の輝度を評価した。

【0277】

得られた結果を下記に示す。

【0278】

有機EL素子 No.

	輝度
1	7000 cd/m ²
2	7000 cd/m ²
3	10000 cd/m ²
4	11000 cd/m ²
5	12000 cd/m ²
6	12000 cd/m ²
7	13000 cd/m ²
8	14000 cd/m ²
9	15000 cd/m ²

本発明では、10000 cd/m² 以上の発光輝度を示す素子が実用可である。

【0279】

上記から、比較に比べて、本発明の有機EL素子は、高い発光輝度を示すことが判る。

【図面の簡単な説明】

【0280】

【図1】 プラズマ放電処理室の一例を示す模式図である。

【図2】 ロール電極の一例を示す模式図である。

【図3】 固定電極の概略斜視図である。

【図4】 角型の固定電極をロール電極の周りに配設したプラズマ放電処理室を示す模式図である。

【図5】 プラズマ放電処理室が設けられたプラズマ製膜装置を示す模式図である。

【図6】 プラズマ製膜装置の別の一例を示す模式図である。

【図7】 作製した有機EL素子の構成を示す断面図である。

【図8】 透明導電性フィルム 10 のガスバリア層の深さ方向の元素組成比と屈折率の関係を示す図である。

【符号の説明】

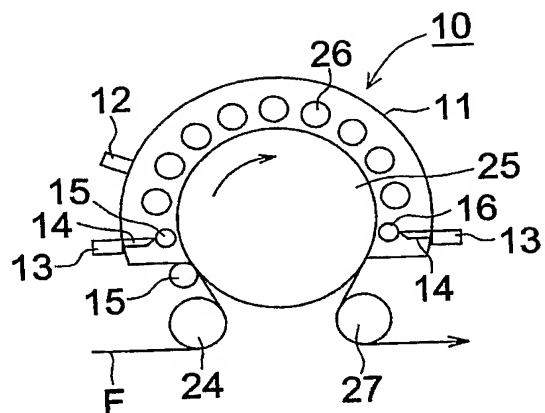
【0281】

- 1 透明導電性フィルム
- 2 アノード
- 3 有機EL素子構成層
- 4 カソード
- 5 基板
- 6 シール材
- 10、30 プラズマ放電処理室
- 25、25c、25C ロール電極
- 26、26c、26C、36、36c、36C 電極
- 25a、25A、26a、36a 金属等の導電性母材
- 25b、26b、36b セラミック被覆処理誘電体
- 25B ライニング処理誘電体
- 41 電源
- 51 ガス発生装置
- 12 給気口

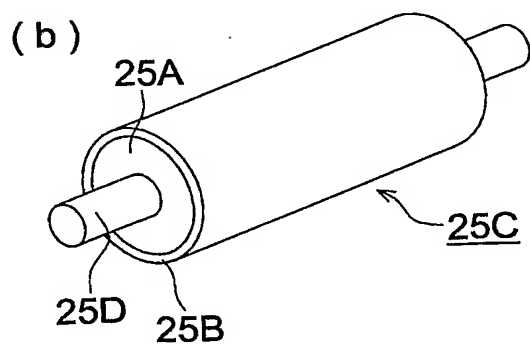
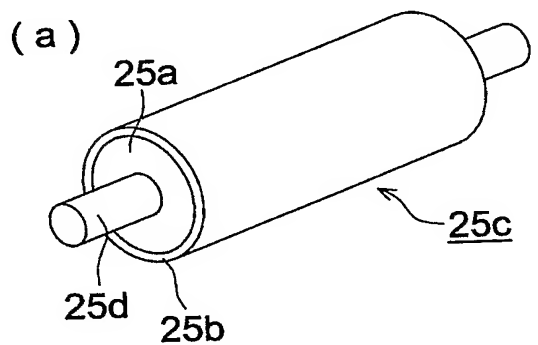
1 3 排気口
5 5 電極冷却ユニット
F F 元巻き基材
1 5、1 6 ニップローラ
2 4、2 7 ガイドローラ
F 基材

【書類名】 図面

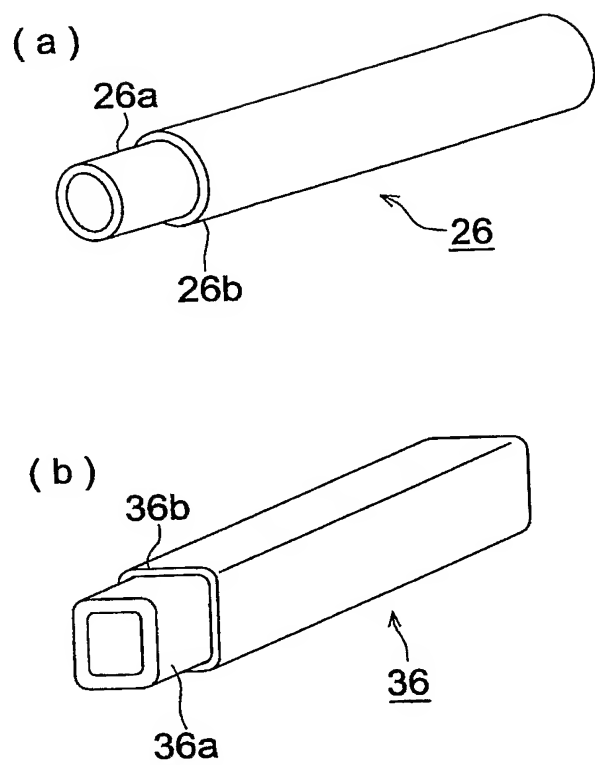
【図 1】



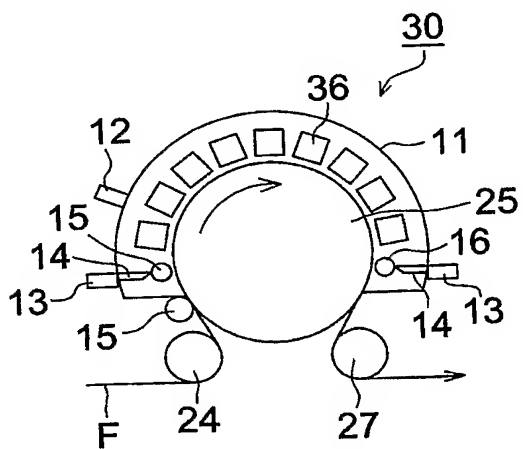
【図 2】



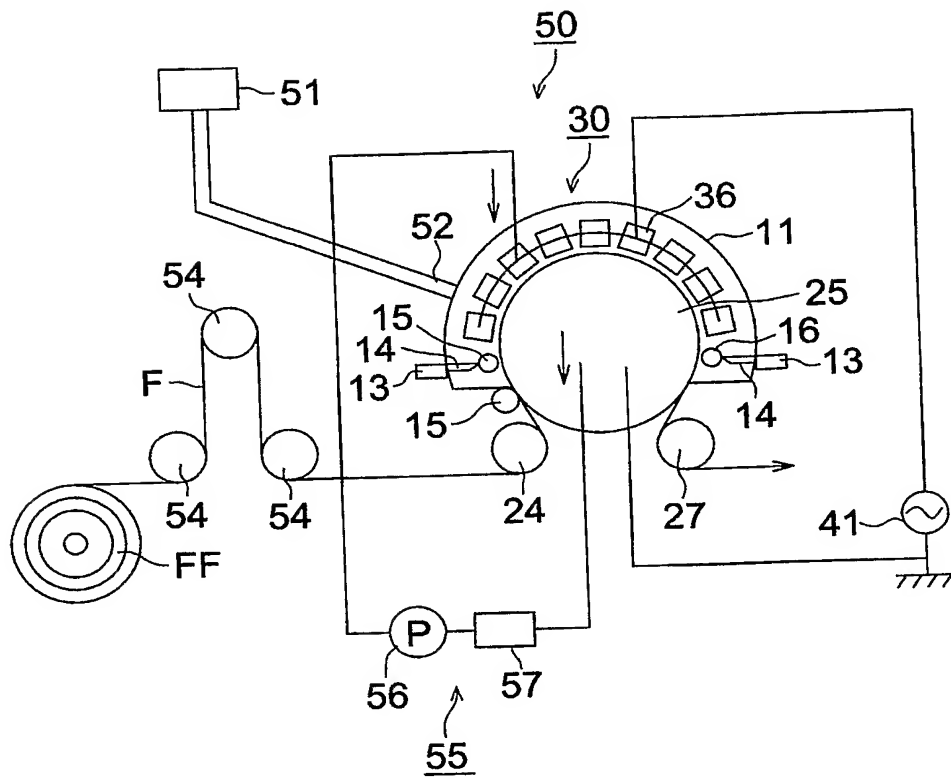
【図 3】



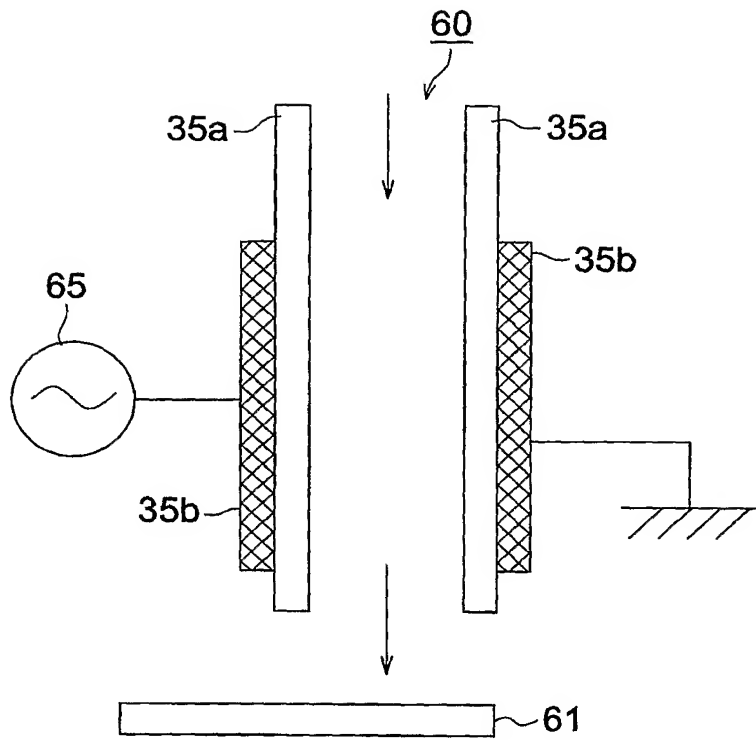
【図 4】



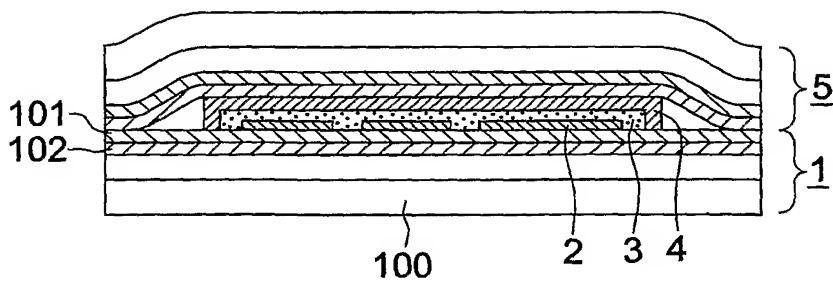
【図 5】



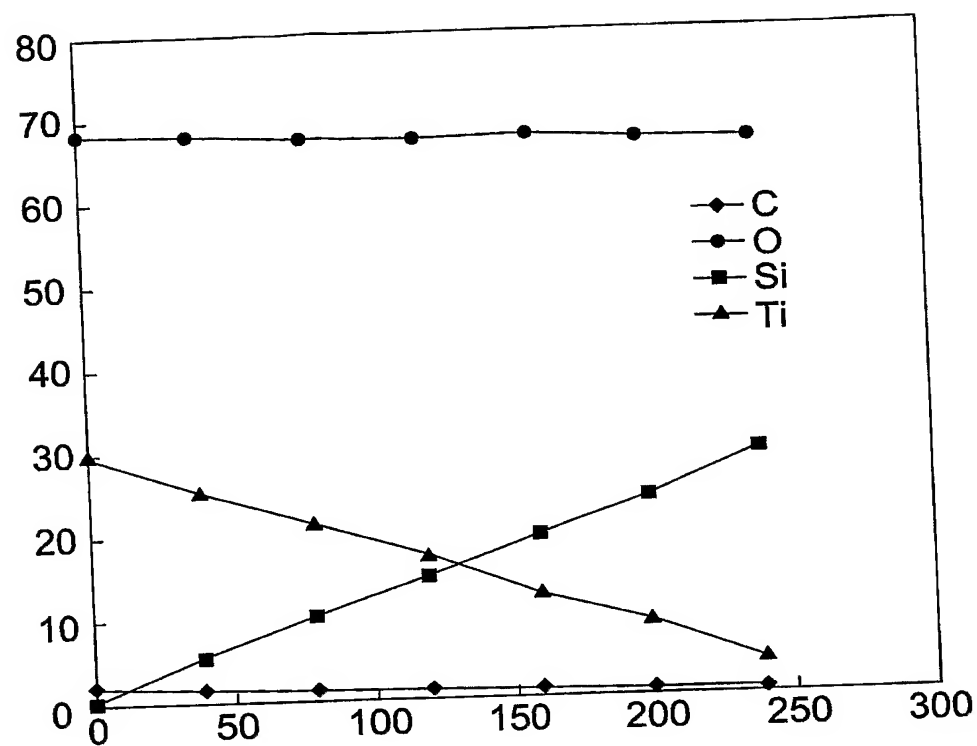
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水蒸気バリア性に優れた透明導電性フィルム、該フィルムの作製方法及び前記フィルムを有し、外部取り出し量子効率が高い有機EL素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも透明プラスチックフィルム、ガスバリア層及び透明導電層を有する透明導電性フィルムにおいて、該透明導電層を有する面から他方の面にかけて、屈折率が、連続的または段階的に減少するように調整されていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 4 4
受付番号	5 0 4 0 0 5 4 0 8 2 1
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 6 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月31日

特願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号

氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社